

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/082959 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08F 212/00**,
C08L 25/10, 51/04, C08F 287/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001535

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Februar 2005 (16.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 008 199.9
18. Februar 2004 (18.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DESBOIS, Philippe**
[FR/DE]; Immengartenstr. 31a, 67487 Maikammer (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR THE PRODUCTION OF IMPACT POLYSTYRENE

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHLAGZÄHEM POLYSTYROL

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing impact polystyrene from diene monomers and styrene monomers by means of anionic polymerization. According to said method, 1) a rubber solution is produced from the diene monomers or the diene monomers and styrene monomers using an alkali metal organyl as an initiator and a solvent in stage 1), and then 2) styrene monomer is added to the rubber solution and the obtained mixture is anionically polymerized to obtain impact polystyrene in stage 2). An aluminum organyl and an alkali metal hydride is added to the rubber solution following stage 1) and prior to stage 2).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol aus Dienmonomeren und Styrolmonomeren durch anionische Polymerisation, wobei man 1) in einer Stufe 1) aus den Dienmonomeren, oder aus den Dienmonomeren und den Styrolmonomeren, mit einem Alkalimetallorganyl als Initiator und unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, eine Kautschuklösung herstellt, und danach 2) in einer Stufe 2) der Kautschuklösung Styrolmonomer zufügt und die erhaltene Mischung anionisch zum schlagzähem Polystyrol polymerisiert, und wobei man der Kautschuklösung nach Stufe 1) und vor Stufe 2) ein Aluminiumorganyl und ein Alkalimetallhydrid zufügt.



WO 2005/082959 A1

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol aus Dienmonomeren und Styrolmonomeren durch anionische Polymerisation, wobei man
- 1) in einer Stufe 1) aus den Dienmonomeren, oder aus den Dienmonomeren und den Styrolmonomeren, mit einem Alkalimetallorganyl als Initiator und unter Mit-
10 verwendung eines Lösungsmittels, eine Kautschuklösung herstellt, und danach
 - 2) in einer Stufe 2) der Kautschuklösung Styrolmonomer zufügt und die erhaltene Mischung anionisch zum schlagzähem Polystyrol polymerisiert,
- 15 und wobei man der Kautschuklösung nach Stufe 1) und vor Stufe 2) ein Aluminiumorganyl und ein Alkalimetallhydrid zufügt.

- Die Erfindung betrifft außerdem das nach dem genannten Verfahren erhältliche schlagzähe Polystyrol, die Verwendung des schlagzähem Polystyrols zur Herstellung
20 von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen, sowie die Formkörper, Folien, Fasern und Schäume aus dem schlagzähem Polystyrol.

- Schlagzähes Polystyrol (HIPS, High Impact Polystyrene) enthält z.B. Polybutadien-Kautschuk oder Styrol-Butadien-Blockkautschuk, dispergiert in einer Polystyrol-
25 Hartmatrix, und kann durch verschiedene Polymerisationsverfahren hergestellt werden, etwa durch radikalische oder anionische Polymerisation. Die anionische Polymerisation von Styrol und/oder Butadien ist beispielsweise in der WO 98/07765 und WO 98/07766 beschrieben.

- 30 Die durch anionische Polymerisation erhaltenen Polymere weisen gegenüber den auf radikalischem Wege erhaltene Produkten einige Vorteile auf, u.a. geringere Restmonomeren- und Oligomerengehalte. Radikalische und anionische Polymerisation sind grundverschieden. Bei der radikalischen Polymerisation verläuft die Reaktion über freie Radikale und es werden z.B. peroxidische Initiatoren verwendet, wogegen die anioni-
35 sche Polymerisation über "lebende" Carbanionen abläuft und beispielsweise Alkalimetallorganylverbindungen als Initiatoren verwendet werden. Die anionische Polymerisation wird nach Verbrauch der Monomeren bevorzugt mit einem Kettenabbruchmittel, z.B. einer protischen Substanz wie Wasser oder Alkoholen, abgebrochen.
- 40 Die anionische Polymerisation verläuft wesentlich schneller und führt zu höheren Umsätzen, als die radikalische Polymerisation. Die Temperaturkontrolle der exothermen Reaktion ist aufgrund der hohen Geschwindigkeit schwierig. Dem kann man durch Verwendung von sogenannten Retardern (etwa Al-, Zn- oder Mg-Organylverbindungen)

dungen) begegnen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit senken. Die Viskosität der Reaktionsmischung nimmt bei der anionischen Kautschukherstellung in der Regel schnell zu, wodurch sich unerwünschte „hot spots“ im Reaktor bilden können und sich die Reaktionsmischung schlecht handhaben lässt. Deshalb polymerisiert man in der
5 Regel in einem inerten Lösungsmittel, z.B. Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Cyclohexan, und begrenzt so den Viskositätsanstieg.

Die erhaltene, meist batchweise hergestellte Kautschuklösung wird dann üblicherweise in einem Puffertank zwischengelagert, und schließlich in einen zweiten, z.B. kontinuierlich betriebenen Reaktor überführt, dort mit Styrolmonomer versetzt und die Mischung zum HIPS polymerisiert, siehe z.B. die älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen DE Az. 10250280.3 und DE Az. 10316266.6 sowie die Beispiele auf Seite 11 Zeile 28 bis Seite 12 Zeile 6 der DE-A 102 18 161.
10

15 Trotz der Verwendung inerter Lösungsmittel ist die Viskosität der Kautschuklösung recht hoch, was das Überführen der Lösung in den zweiten Reaktor, z.B. durch Pumpen, erschweren kann. Zwar kann man bei der Kautschukherstellung die Lösungsmittelmenge deutlich erhöhen und so eine niedrigerviskose Kautschuklösung erhalten. Jedoch verringert zusätzliches Lösungsmittel die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, da es später aus dem Endprodukt HIPS wieder entfernt werden muss.
20

Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen. Insbesondere bestand die Aufgabe, ein alternatives Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol bereitzustellen, dass eine verbesserte Wirtschaftlichkeit aufweist. Insbesondere sollte bei dem Verfahren die Handhabung der Kautschuklösung einfacher sein. Außerdem sollte die Kautschuklösung eine geringere Viskosität aufweisen, und sich besser durch Pumpen fördern lassen.
25

Diese Verbesserungen sollten nicht durch eine – nachteilige, weil unwirtschaftliche – Erhöhung der Lösungsmittelmenge erreicht werden.
30

Demgemäß wurde das eingangs definierten Verfahren, das genannte schlagzähe Polystyrol, dessen Verwendung, sowie die Formkörper, Folien, Fasern und Schäume gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.
35

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer Stufe 1) aus den Dienmonomeren, oder aus den Dienmonomeren und den Styrolmonomeren, mit einem Alkalimetallorganyl als Initiator und unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, eine Kautschuklösung hergestellt.
40

Als Dienmonomere kommen alle polymerisierbaren Diene in Betracht, insbesondere 1,3-Butadien (kurz: Butadien), 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 2,3-Dimethylbutadien, Isopren, Piperylen oder Mischungen davon. Bevorzugt ist Butadien.

- 5 Als Styrolmonomere sind alle vinylaromatischen Monomere geeignet, beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen, 1,1-Diphenylethylen oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man als Styrolmonomer Styrol, und als Dienmonomer Butadien. Es können auch Mischungen dieser Monomere verwendet werden.

- Zusätzlich kann man weitere Comonomere mitverwenden, z.B. mit einem Anteil von 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 30 und besonders bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in Stufe 1) eingesetzten Monomeren. Geeignet sind z.B. Acrylate, insbesondere C₁₋₁₂-Alkylacrylate wie n- oder tert.-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, und die entsprechenden Methacrylate, wie Methylmethacrylat (MMA). Auch Epoxide wie Ethylenoxid oder Propylenoxid sind geeignet. Weitere geeignete Comonomere
- 15
- 20 nennt die DE-A 196 33 626 auf Seite 3, Zeilen 5-50 unter M1 bis M10.

- Als Organyle werden nachfolgend die metallorganischen Verbindungen der genannten Elemente mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff σ -Bindung bezeichnet, insbesondere die Alkyl- oder Arylverbindungen. Daneben können die Metallorganyle noch Wasserstoff, Halogen oder über Heteroatome gebundene organische Reste, wie Alkoholate oder Phenolate, am Metall enthalten. Letztere sind beispielsweise durch ganze oder teilweise Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse erhältlich.
- 25

- Als Alkalimetallorganyle (Initiatoren) kommen insbesondere mono-, bi- oder multifunktionelle Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle in Betracht (jedoch keine Alkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid oder Kaliumhydrid). Bevorzugt setzt man als Alkalimetallorganyl ein Lithiumorganyl ein, also eine lithiumorganische Verbindung. Geeignet sind z.B. Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethylendi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryl-lithium oder die multifunktionellen Verbindungen 1,4-Dilithiobutan, 1,4-Dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Bevorzugt verwendet man sec.-Butyllithium.
- 30
- 35

- Es besteht die Vorstellung, dass sich aus Styrol und dem Alkalimetallorganyl eine oligomere Polystyrol-Alkalimetall-Verbindung aus Polystyrylanion und Alkalimetallkation bildet und die Polymerisation am Polystyrylanion abläuft. Aus Styrol und Lithiumorganyl bildet sich demnach vermutlich eine Verbindung [Polystyryl][⊖]Li[⊕]. Während und auch nach Beendigung der Polymerisation, d.h. auch nachdem die Monomere verbraucht
- 40

sind, liegen in der Reaktionsmischung „lebende“ Polymerketten vor. Lebend bedeutet, dass bei erneuter Monomerzugabe die Polymerisationsreaktion sofort wieder anspringen würde, ohne dass erneut Polymerisationsinitiator zugegeben werden müsste.

- 5 Die benötigte Menge an Alkalimetallorganyl richtet sich u.a. nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das hergestellt werden soll, nach Art und Menge des verwendeten Aluminiumorganyls (siehe unten) und nach der Polymerisationstemperatur. In der Regel verwendet man 0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 Mol-% Alkalimetallorganyl, bezogen auf die Gesamtmenge der in Stufe 1) eingesetzten Monomeren. Es können auch mehrere Alkali-
- 10 metallorganyle eingesetzt werden.

- Die Polymerisation wird in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische, isocyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cumol, Hexan, Heptan, Octan oder Cyclohexan. Bevorzugt werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb 75°C verwendet, etwa Ethylbenzol, Toluol oder Cyclohexan. Ethylbenzol ist besonders bevorzugt. Das Lösungsmittel wird später bei der Entgasung entfernt und kann aufgefangen, gereinigt und wiederverwendet werden.
- 15

- 20 Zusätzlich kann man bei der Herstellung des Kautschuks in Stufe 1) und/oder der Hartmatrix in Stufe 2), polare Verbindungen bzw. Lewis-Basen mitverwenden. Es sind grundsätzlich alle literaturbekannten Additive der anionischen Polymerisation geeignet. Sie enthalten im allgemeinen mindestens ein O-, N-, S- oder P-Atom, das über ein freies Elektronenpaar verfügt. Bevorzugt sind Ether und Amine, z.B. Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Tetrahydropyran, Dioxan, Kronenether, Alkylenglykoldialkylether, z.B. Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldimethylether, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'',N'''-Pentamethylentriamin, 1,2-Bis(piperidino)ethan, Pyridin, N,N,N',N'',N'''-Hexamethyltriethylentriamin und Phosphorsäurehexamethyltriamid.
- 25
- 30 Bevorzugt ist THF.

- Die Lewis-Basen wirken als Aktivator und erhöhen in vielen Fällen den Umsatz der Polymerisationsreaktion bzw. steigern die Reaktionsgeschwindigkeit. Sofern sie vor oder während der Kautschukpolymerisation zugefügt werden, vermögen sie außerdem die Anteile der verschiedenen Vinylverknüpfungen im Butadien- bzw. Isopren-Polymeren zu steuern, und damit die Mikrostruktur des Kautschuks zu beeinflussen. Insbesondere lässt sich bei den Styrol-Butadien-Blockcopolymeren, beim Polybutadien und beim Polyisopren der Gehalt an 1,2-Vinylverknüpfungen im Polybutadien bzw. Polyisopren steuern. Da die mechanischen Eigenschaften dieser Kautschuke auch vom 1,2-Vinylgehalt des Polybutadiens bzw. Polyisoprens bestimmt werden, ermöglicht das Verfahren demnach die Herstellung von HIPS.
- 35
- 40

Falls die Lewis-Basen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, ist ihre Menge zweckmäßigerweise so zu bemessen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des gesamten Ansatzes kleiner ist als in einem Ansatz, der ohne Zusatz der retardierenden Komponenten durchgeführt wird. Dazu verwendet man weniger als 500 Mol-%, bevorzugt weniger als 200 Mol-% und insbesondere weniger als 100 Mol-% der Lewis-Base, bezogen auf das Alkalimetallorganyl.

Je nachdem, ob die Lewis-Basen zur Steuerung der Kautschuk-Mikrostruktur oder zur Reaktionsbeschleunigung verwendet werden, kann man sie vor oder nach der Kautschuksynthese zugeben.

Es kann vorteilhaft sein, die erhaltene Kautschuklösung vor Stufe 2) mit Styrolmonomer verdünnen. Dazu sind die bereits genannten Styrolmonomere geeignet, insbesondere Styrol. Beispielsweise kann in Stufe 1) durch Verdünnen mit Styrol der Feststoffgehalt der Lösung genau eingestellt werden.

Die sonstigen Polymerisationsbedingungen, beispielsweise Temperatur, Druck und Polymerisationsdauer, werden üblicherweise ähnlich gewählt wie bei den dem Fachmann bekannten anionischen Polymerisationsverfahren von Styrol- und Dienmonomeren.

Aufgrund ihres lebenden Charakters springt die Polymerisationsreaktion bei erneuter Monomerzugabe ohne erneute Zugabe von Initiator sofort wieder an. Demnach wird Stufe 1) nach der Polymerisation üblicherweise nicht durch Zugabe eines Kettenabbruchmittels wie Wasser oder Alkohol, abgebrochen. Jedoch kann man die Reaktion durch Zugabe eines molaren Überschusses, bezogen auf den Initiator, an Aluminiumorganyl „einfrieren“.

Stufe 1) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, in jedem druck- und temperaturfesten Reaktor durchgeführt werden, wobei es grundsätzlich möglich ist, rückvermischende oder nicht rückvermischende Reaktoren (d.h. Reaktoren mit Rührkessel- oder Rohrreaktor-Verhalten) zu verwenden. Das Verfahren führt je nach Wahl der Initiatorkonzentration und -zusammensetzung, des speziell angewandten Verfahrensablaufs und anderer Parameter, wie Temperatur und evtl. Temperaturverlauf, zu Polymerisaten mit hohem oder niedrigem Molekulargewicht. Geeignet sind zum Beispiel Rührkessel, Turmreaktoren, Schlaufenreaktoren sowie Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren mit oder ohne Einbauten. Einbauten können statische oder bewegliche Einbauten sein. Die Polymerisation kann einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Bevorzugt wird in Stufe 1) diskontinuierlich polymerisiert, beispielsweise in einem Rührkessel.

Weitere Details zur Ausgestaltung der Reaktoren und den Betriebsbedingungen sind den Schriften WO 98/07765 und WO 98/07766 zu entnehmen, auf die hier ausdrücklich verwiesen wird.

- 5 Man erhält in Stufe 1) des Verfahrens eine Reaktionsmischung, die das Kautschukpolymere gelöst in einem inerten Lösungsmittel enthält. Solche Kautschukpolymere sind beispielsweise Homopolymere wie Polybutadien (PB) und Polyisopren (PI), sowie Copolymere wie Styrol-Butadien-Blockcopolymere (S-B-Polymere). Bevorzugt ist der Kautschuk ausgewählt aus Polybutadien und Styrol-Butadien-Blockcopolymeren.

10

- Die Styrol-Butadien-Blockcopolymere können z.B. lineare Zweiblock-Copolymere S-B oder Dreiblock-Copolymere S-B-S bzw. B-S-B oder sonstige Mehrblockcopolymere sein (S = Styrolblock, B = Butadienblock), wie man sie durch anionische Polymerisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält. Die Blockstruktur entsteht im wesentlichen dadurch, dass man zunächst Styrol alleine anionisch polymerisiert, wodurch ein Styrolblock entsteht. Nach Verbrauch der Styrolmonomere wechselt man das Monomere, indem man monomeres Butadien zufügt und anionisch zu einem Butadienblockpolymerisiert (sog. sequentielle Polymerisation). Das erhaltene Zweiblockpolymere S-B kann durch erneuten Monomerenwechsel auf Styrol zu einem Dreiblockpolymeren S-B-S polymerisiert werden, falls gewünscht. Entsprechendes gilt sinngemäß für Dreiblockcopolymere B-S-B.

15

20

- Bei den Dreiblockcopolymeren können die beiden Styrol-Blöcke gleich groß (gleiches Molekulargewicht, also symmetrischer Aufbau S_1 -B- S_1) oder verschieden groß (unterschiedliches Molekulargewicht also asymmetrischer Aufbau S_1 -B- S_2) sein. Gleiches gilt sinngemäß für die beiden Butadien-Blöcke der Blockcopolymere B-S-B. Selbstverständlich sind auch Blockabfolgen S-S-B bzw. S_1 - S_2 -B, oder S-B-B bzw. S - B_1 - B_2 , möglich. Vorstehend stehen die Indices für die Blockgrößen (Blocklängen bzw. Molekulargewichte). Die Blockgrößen hängen beispielsweise ab von den verwendeten Monomermengen und den Polymerisationsbedingungen.

25

30

- Anstelle der kautschukelastischen "weichen" Butadienblöcke B oder zusätzlich zu den Blöcken B können auch Blöcke B/S stehen. Sie sind ebenfalls weich und enthalten Butadien und Styrol, beispielsweise statistisch verteilt oder als tapered-Struktur (tapered = Gradient von Styrol-reich nach Styrol-arm oder umgekehrt). Falls das Blockcopolymere mehrere B/S-Blöcke enthält, können die Absolutmengen, und die relativen Anteile, an Styrol und Butadien in den einzelnen B/S-Blöcken gleich oder verschieden sein, ergebend unterschiedliche Blöcke $(B/S)_1$, $(B/S)_2$, etc.

35

40

- Die genannten Blockcopolymere können, ebenso wie in der Regel die Homopolymere, eine (vorstehend beschriebene) lineare Struktur aufweisen. Jedoch sind auch verzweigte oder sternförmige Strukturen möglich und für manche Anwendungen bevor-

zugt. Verzweigte Blockcopolymere erhält man in bekannter Weise, z.B. durch Pfropfreaktionen von polymeren "Seitenästen" auf eine Polymer-Hauptkette.

5 Sternförmige Blockcopolymere sind z.B. durch Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kopplungsmittel gebildet. Solche Kopplungsmittel werden etwa in den US-PS 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 und 4 091 053 beschrieben. Bevorzugt sind epoxidierte Glyceride (z. B. epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl), Siliciumhalogenide wie SiCl_4 , oder auch Divinylbenzol, außerdem polyfunktionelle Aldehyde, Ketone, Ester, Anhydride oder Epoxide. Speziell für die
10 Dimerisierung eignen sich auch Dichlordialkylsilane, Dialdehyde wie Terephthalaldehyd und Ester wie Ethylformiat. Durch Kopplung gleicher oder verschiedener Polymerketten kann man symmetrische oder asymmetrische Sternstrukturen herstellen, d.h. die einzelnen Sternäste können gleich oder verschieden sein, insbesondere verschiedene Blöcke S, B, B/S bzw. unterschiedliche Blockabfolgen enthalten. Weitere Einzelheiten
15 zu sternförmigen Blockcopolymeren sind beispielsweise der WO 00/58380 zu entnehmen.

Die vorstehend gebrauchten Monomerbezeichnungen Styrol bzw. Butadien stehen beispielhaft auch für andere Vinylaromaten bzw. Diene.

20

Erfindungsgemäß fügt man der in Stufe 1) erhaltenen Kautschuklösung nach Stufe 1) und vor Stufe 2) ein Aluminiumorganyl und ein Alkalimetallhydrid hinzu.

25

Als Aluminiumorganyle können solche der Formel R_3Al verwendet werden, wobei die
25 Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_{1-20} -Alkyl oder C_{6-20} -Aryl bedeuten. Bevorzugte Aluminiumorganyle sind die Aluminiumtrialkyle wie Triethylaluminium (TEA), Tri-iso-butylaluminium (TIBA), Tri-n-butylaluminium, Tri-isopropylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, und Dialkylaluminiumhydride wie Diethylaluminiumhydrid (DEAH) oder Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH). Besonders bevorzugt
30 werden TEA oder TIBA eingesetzt, besonders bevorzugt TEA. Als Aluminiumorganyle können auch solche verwendet werden, die durch teilweise oder vollständige Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse oder Oxidation von Alkyl- oder Arylaluminiumverbindungen entstehen. Beispiele sind Diethylaluminium-ethoxid, Diisobutylaluminium-ethoxid, Diisobutyl-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)aluminium (CAS-Nr. 56252-56-3), Methylaluminoxan, isobutyliertes Methylaluminoxan, Isobutylaluminoxan, Tetraisobutyldialuminoxan oder Bis(diisobutyl)aluminiumoxid.
35

40

Zusätzlich zu den Aluminiumorganylen kann man Organyle des Magnesiums und/oder des Zinks verwenden. Geeignete Magnesiumorganyle sind solche der Formel R_2Mg , wobei die Reste R die zuvor angegebene Bedeutung haben. Bevorzugt werden Dialkylmagnesiumverbindungen, insbesondere die als Handelsprodukte verfügbaren Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- oder Octylverbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt wird

das in Kohlenwasserstoffen lösliche (n-Butyl)(s-butyl)magnesium eingesetzt. Als Zinkorganyle können solche der Formel R_2Zn verwendet werden, wobei die Reste R die zuvor angegebene Bedeutung haben. Bevorzugte Zinkorganyle sind Dialkylzinkverbindungen, insbesondere mit Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl oder Octyl als Alkylrest. Besonders bevorzugt ist Diethylzink. Sofern Magnesium- und/oder Zinkorganyle mitverwendet werden, steht „Aluminiumorganyl“ nachfolgend zusammenfassend für Aluminium-, Magnesium- und Zinkorganyle.

Als Alkalimetallhydride eignen sich z.B. Lithiumhydrid, Natriumhydrid oder Kaliumhydrid, bevorzugt Natriumhydrid.

Die benötigte Menge an Aluminiumorganyl richtet sich u.a. nach Art und Menge des verwendeten Alkalimetallorganyls, und nach der Viskosität der Kautschuklösung. Üblicherweise verwendet man 0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 5 und besondere 0,01 bis 2 Mol-% Aluminiumorganyl, bezogen auf die Gesamtmenge der in Strufe 1) eingesetzten Monomeren. Es versteht sich, dass auch mehrere Aluminium-, Magnesium- bzw. Zinkorganyle verwendet werden können.

Die benötigte Menge an Alkalimetallhydrid richtet sich u.a. nach Art und Menge des verwendeten Aluminiumorganyls, und nach der Viskosität der Kautschuklösung. Üblicherweise verwendet man 0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 5 und besondere 0,01 bis 2 Mol-% Alkalimetallhydrid, bezogen auf die Gesamtmenge der in Strufe 1) eingesetzten Monomeren. Es versteht sich, dass auch mehrere Alkalimetallhydride verwendet werden können.

Die Aluminiumorganyle und Alkalimetallhydride werden erst nach der Polymerisation der Dienmonomeren, bzw. Dienmonomeren und Styrolmonomeren, zugefügt, also zur Lösung des fertigen Kautschuks gegeben. Demnach wirken die Aluminiumverbindungen nicht, wie in den Verfahren des Standes der Technik, als Retarder (Zusätze, durch die die Polymerisationsgeschwindigkeit vermindert wird und die so die Polymerisation der Kautschukmonomeren kontrollieren). Überraschend wurde gefunden, dass durch Zusatz der Aluminiumorganyle nach der Polymerisation die Viskosität der Kautschuklösung deutlich vermindert wird. Möglicherweise zerstört das Aluminiumorganyl zumindest teilweise die dimeren Lithiumkomplexe, die nach der Polymerisation in der Kautschuklösung vorliegen, wodurch die Viskosität sinkt.

Außerdem wird vermutet, dass die Aluminiumorganyle die lebenden Polymerketten stabilisieren. Insbesondere verhindern die Aluminiumorganyle offenbar einen thermischen Abbau der lebenden Ketten bei der Überführung des Kautschuks in den zweiten Reaktor, die man bevorzugt bei erhöhter Temperatur vornimmt, siehe weiter unten.

Das Aluminiumorganyl und Alkalimetallhydrid können getrennt voneinander, oder bevorzugt gemeinsam, zugeben werden. Man kann das Aluminiumorganyl und das Alkalimetallhydrid – und ebenso den Alkalimetallorganyl-Initiator – als solche, oder bevorzugt gelöst bzw. suspendiert in einem inerten Lösungsmittel bzw. Suspendierungsmittel einsetzen, beispielsweise Ethylbenzol, Cyclohexan oder Toluol. Als Suspendierungsmittel für das Alkalimetallhydrid ist z.B. Mineralöl geeignet.

Sofern man, wie es bevorzugt ist, die Stufen 1) und 2) des erfindungsgemäßen Verfahrens in verschiedenen Reaktoren durchführt, fügt man bevorzugt Aluminiumorganyl und Alkalimetallhydrid der Kautschuklösung noch im ersten Reaktor zu, besonders bevorzugt vor der Überführung der Lösung in den zweiten Reaktor. Sofern die Lösung in einem Puffertank zwischengelagert wird, ist es bevorzugt, Aluminiumorganyl und Alkalimetallhydrid vor der Überführung in den Puffertank zuzufügen.

Bevorzugt stellt man aus Aluminiumorganyl und Alkalimetallhydrid vorab eine Mischung her, die man dann der Kautschuklösung zufügt. Besonders bevorzugt enthält diese Mischung zusätzlich Styrol oder andere Styrolmonomere. Die Herstellung dieser Mischung erfolgt bevorzugt unter Mitverwendung eines Lösungs- bzw. Suspendierungsmittels. Es eignen sich insbesondere inerte Kohlenwasserstoffe, genauer aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie etwa Cyclohexan, Methylcyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Dekalin oder Paraffinöl, oder deren Gemische. Ethylbenzol ist besonders bevorzugt.

Zur Herstellung der Mischung kann man beispielsweise Lösungsmittel, Styrol und das Alkalimetallhydrid vorlegen, und danach das Aluminiumorganyl zufügen. Es ist vorteilhaft, diese Mischung danach eine gewisse Zeit reifen (altern) lassen, beispielsweise 2 min bis 24 Stunden. Der Alterungsprozess ist vermutlich auf eine Komplexbildung der Metallverbindungen zurückzuführen, die langsamer als der Mischungsvorgang abläuft. Das Mischen der Komponenten kann in jedem Mischaggregat durchgeführt werden, vorzugsweise in solchen, die mit Inertgas beaufschlagt werden können. Beispielsweise eignen sich Rührreaktoren mit Ankerrührer oder Schüttelbehälter. Für die kontinuierliche Herstellung eignen sich besonders beheizbare Rohre mit statischen Mischelementen. Die Reifung kann auch in einem kontinuierlich durchströmten Rührkessel oder in einem Rohrabschnitt erfolgen, dessen Volumen zusammen mit der Durchströmgeschwindigkeit die Reifezeit festlegt.

Die molaren Verhältnisse von Aluminiumorganyl, Alkalimetallorganyl (Initiator) und Alkalimetallhydrid, die nach Stufe 1) und vor Stufe 2) vorliegen, können variieren. Das molare Verhältnis von Aluminiumorganyl zu Alkalimetallorganyl in Stufe 1) beträgt üblicherweise 10 bis 1000, bevorzugt 20 bis 500 und insbesondere 50 bis 200 mol-% Alu-

minium aus dem Aluminiumorganyl, bezogen auf die Stoffmenge Alkalimetall aus dem Alkalimetallorganyl-Initiator.

- 5 Das molare Verhältnis von Aluminiumorganyl zu Alkalimetallhydrid nach Stufe 1) und vor Stufe 2) beträgt üblicherweise 10 bis 200, bevorzugt 20 bis 200 und insbesondere 50 bis 150 mol-% Alkalimetall aus dem Alkalimetallhydrid, bezogen auf die Stoffmenge Aluminium aus dem Aluminiumorganyl.

- 10 Das molare Verhältnis von Aluminiumorganyl zur Summe aller Alkalimetallverbindungen, also Alkalimetallorganyl und Alkalimetallhydrid, beträgt nach Stufe 1) und vor Stufe 2) in der Regel 5 bis 500, bevorzugt 10 bis 300 und insbesondere 20 bis 100 mol-% Aluminium aus dem Aluminiumorganyl, bezogen auf die Gesamtstoffmenge Alkalimetall (Summe aus dem Alkalimetallorganyl-Initiator und dem Alkalimetallhydrid).

- 15 In Stufe 2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der erhaltenen Kautschuklösung Styrolmonomer zugefügt und die erhaltene Mischung anionisch zum schlagzähen Polystyrol polymerisiert.

- 20 Geeignete Styrolmonomere wurden weiter oben bereits genannt. Bevorzugt verwendet man Styrol oder α -Methylstyrol, besonders bevorzugt Styrol.

- 25 Das in Stufe 2) zugefügte Styrolmonomer – und ggf. das Styrolmonomer, welches bereits in Stufe 1) zur Verdünnung der Kautschuklösung zugegeben wurde – wird in Gegenwart des Kautschuks anionisch zum HIPS polymerisiert.

- 30 Zusätzlich zu den Styrolmonomeren können in Stufe 2) weitere Comonomere mitverwendet werden, wie sie bereits erwähnt wurden. Ihr Anteil beträgt in der Regel 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 30 und besonders bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in Stufe 2) eingesetzten Monomeren.

- 35 Die anionische Polymerisation in Stufe 2) erfolgt in an sich bekannter Weise. Als Initiatoren kommen die Alkalimetallorganyle, Alkalimetallhydride und deren Mischungen in Betracht, wie sie weiter oben bereits erwähnt wurden. Bevorzugte Alkalimetallverbindungen wurden bereits genannt. Besonders bevorzugtes Alkalimetallorganyl ist sec-Butyllithium, und besonders bevorzugtes Alkalimetallhydrid ist Natriumhydrid.

- 40 Sofern die Polymerisation in Stufe 1) abgebrochen wurde, muss in Stufe 2) mit Alkalimetallorganyl oder –hydrid erneut initiiert werden. Sofern in Stufe 1) nicht abgebrochen wurde (dies ist bevorzugt), kann man je nach gewünschtem Molekulargewicht des Polymeren, erneut Alkalimetallorganyl oder –hydrid zufügen, muss dies jedoch nicht tun. Allerdings wird auch ohne Polymerisationsabbruch in Stufe 1), in Stufe 2) bevorzugt erneut Alkalimetallorganyl oder –hydrid zugegeben.

- Die in Stufe 2) benötigte Menge an Alkalimetallhydrid bzw. -organyl richtet sich u.a. nach dem gewünschten Molekulargewicht (Molmasse) des Polymeren, das hergestellt werden soll, nach Art und Menge des verwendeten Aluminiumorganyls und nach der Polymerisationstemperatur. Sofern Alkalimetallhydrid oder -organyl verwendet wird, setzt man in der Regel 0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 1 und besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 Mol-% Alkalimetallhydrid bzw. -organyl ein, bezogen auf die Gesamtmenge der in Stufe 2) eingesetzten Monomeren. Es können auch mehrere Alkalimetallhydride bzw. -organyle eingesetzt werden.
- Bevorzugt wird in Stufe 2) ein Aluminiumorganyl mitverwendet. Geeignete, und bevorzugte Aluminiumorganyle wurden bereits beschrieben. Besonders bevorzugte Aluminiumorganyle sind TIBA und TEA, insbesondere TEA.
- Zusätzlich zu den Aluminiumorganylen können auch die bereits genannten Magnesium- und/oder Zinkorganyle verwendet werden. Sofern Magnesium- und/oder Zinkorganyle mitverwendet werden, steht „Aluminiumorganyl“ nachfolgend zusammenfassend für Aluminium-, Magnesium- und Zinkorganyle.
- Anders als in Stufe 1), wird das Aluminiumorganyl in Stufe 2) vor der Polymerisation zugesetzt und wirkt als Retarder, dient also der Reaktionskontrolle. Die in Stufe 2) benötigte Menge an Aluminiumorganyl richtet sich u.a. nach Art und Menge der in Stufe 1) und 2) des Verfahrens verwendeten Alkalimetallorganyle bzw. -hydride, und nach der Polymerisationstemperatur. Sofern Aluminiumorganyl verwendet wird, beträgt dessen Menge üblicherweise 0,0001 bis 10, bevorzugt 0,001 bis 5 und besondere 0,01 bis 2 Mol-% Aluminiumorganyl, bezogen auf die Gesamtmenge der in Stufe 2) eingesetzten Monomeren. Es versteht sich, dass auch mehrere Aluminiumorganyle verwendet werden können.
- Dabei können die in Stufe 1) bzw. Stufe 2) verwendeten Alkalimetallorganyle, -hydride bzw. Aluminiumorganyle identisch oder voneinander verschieden sein.
- Die in Stufe 2) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorliegenden molaren Verhältnisse von Aluminiumorganyl, Alkalimetallorganyl und Alkalimetallhydrid können variieren.
- Das molare Verhältnis von Aluminiumorganyl zu Alkalimetallorganyl in Stufe 2) beträgt üblicherweise 0,1 : 1 bis 20 : 1, bevorzugt 0,2 : 1 bis 10 : 1, gerechnet als Molverhältnis $\text{Al}/\text{M}_{\text{Organyl}}$ (M = Alkalimetall). Das molare Verhältnis von Aluminiumorganyl zu Alkalimetallhydrid in Stufe 2) beträgt üblicherweise 0,2 : 1 bis 5 : 1, bevorzugt 0,5 : 1 bis 1,5 : 1, gerechnet als Molverhältnis $\text{Al}/\text{M}_{\text{Hydrid}}$.
- Das molare Verhältnis von Aluminiumorganyl zur Summe aller Alkalimetallverbindungen, also Alkalimetallorganyl und Alkalimetallhydrid, beträgt in Stufe 2) in der Regel 0,1

: 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,5 : 1 bis 1,5 : 1, gerechnet als Molverhältnis

Al/M_{Organyl+Hydrid}

Die Zugabereihenfolge von Styrolmonomer, Aluminiumorganyl sowie Alkalimetallhydrid
5 und/oder Alkalimetallorganyl in Stufe 2) wird bevorzugt derart gewählt, dass das Styrolmonomer nach oder zusammen mit dem Aluminiumorganyl und dem Alkalimetallhydrid bzw. -organyl zudosiert wird, um eine vorzeitige Polymerisation der Styrolmonomeren zu verhindern. Falls man die Komponenten nacheinander zufügt, kann man beispielsweise zunächst das Aluminiumorganyl, dann das Alkalimetallhydrid bzw. -
10 organyl, und schließlich das Styrolmonomer zufügen.

Bevorzugt werden Aluminiumorganyl sowie Alkalimetallhydrid und/oder Alkalimetallorganyl als Mischung zugegeben, die vorab hergestellt wird wie es weiter oben bereits beschrieben wurde.

15 Man kann in Stufe 2) erneut ein inertes Lösungsmittel zufügen. Geeignete Lösungsmittel wurden bereits genannt. Bevorzugt wird jedoch kein weiteres Lösungsmittel zugefügt, sodass bei der späteren Aufarbeitung nur dass bei der Kautschuksynthese in Stufe 1) zugefügte Lösungsmittel wieder entfernt werden muss.

20 Üblicherweise polymerisiert man in Stufe 2) bei 50 bis 250, bevorzugt 75 bis 200 und besonders bevorzugt 80 bis 180°C. Zu Druck und Polymerisationsdauer gelten die Angaben zu Stufe 1).

25 Stufe 2) des Verfahrens kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in jedem druck- und temperaturfesten Reaktor durchgeführt werden, wie er bei Stufe 1) bereits beschrieben wurde. Bevorzugt polymerisiert man in Stufe 2) kontinuierlich, beispielsweise in einem Turmreaktor oder Rohrreaktor.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Stufe 1) diskontinuierlich und in Stufe 2) kontinuierlich polymerisiert. Es versteht sich, dass in beiden Stufen jeweils anstelle eines einzigen Reaktors mehrere Reaktoren eingesetzt werden können. Beispielsweise kann man in Stufe 1) den Kautschuk in einer Rührkesselkaskade, und/oder die Matrix in Stufe 2) in mehreren hintereinandergeschalteten Turm- oder Rohrreaktoren polymerisieren.
35

Nach Beendigung der Polymerisation wird die Polymerisationsreaktion durch Zugabe eines Kettenabbruchmittels abgebrochen, das die lebenden Polymerkettenenden irreversibel terminiert. Als Kettenabbruchmittel kommen alle protonenaktiven Substanzen,
40 und Lewis-Säuren, in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Wasser (bevorzugt), sowie C₁-C₁₀-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol und die Butanole. Ebenfalls geeignet sind aliphatische und aromatische Carbonsäuren wie 2-Ethylhexan-

säure, sowie Phenole. Auch anorganische Säuren wie Kohlensäure (Lösung von CO₂ in Wasser) und Borsäure können verwendet werden.

- Das Abbruchmittel kann entweder als solches verwendet werden, oder auch in Form einer Abbruchmittelmischung enthaltend das Kettenabbruchmittel, Mineralöl (dazu siehe weiter unten) und ggf. einen üblichen Emulgator. Der Emulgator stabilisiert aufgrund seiner grenzflächenaktiven Eigenschaften die Mischung aus dem polaren Kettenabbruchmittel und der unpolaren Polymerlösung.
- 10 Die Reaktionsmischung wird nach dem Abbrechen der Reaktion in der Regel aufgearbeitet, beispielsweise mittels Entgasung. Sie enthält neben dem gewünschten schlagzähen Polystyrol beispielsweise die bei Polymerisation und Abbruch verwendeten Hilfs- und Begleitstoffe sowie ggf. nicht umgesetzte Monomere (sog. Restmonomere), und ggf. Oligomere bzw. niedermolekulare Polymere als unerwünschte Nebenprodukte der
- 15 Polymerisation. Durch die Entgasung, beispielsweise mittels üblicher Entgasungsvorrichtungen wie Entgasungsextruder, Teilverdampfer, Strangentgaser oder Vakuamtöpfe, werden Restmonomere und -oligomere sowie insbesondere das in Stufe 1) zugefügte Lösungsmittel entfernt.
- 20 Als Produkt des Verfahrens erhält man schlagzähes Polystyrol (HIPS), enthaltend eine Kautschukkomponente und eine Hartmatrix. Als Kautschukkomponente sind beispielsweise geeignet:
- a) Polybutadien bzw. Polyisopren mit einem bevorzugten gewichtsmittleren Molekulargewicht Mw von 10.000 bis 500.000, bevorzugt 30.000 bis 300.000,
- 25 b) Styrol-Butadien-Zweiblockcopolymere S-B mit einem Styrolgehalt von 1 bis 80, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%. Bevorzugt betragen die Molekulargewichte Mw für den Styrolblock S 1000 bis 200.000, insbesondere 5000 bis 100.000 und für den Butadienblock B 20.000 bis 300.000, insbesondere 50.000 bis 150.000,
- 30 c) Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymere S₁-B-S₂ mit einem Styrolgehalt von 1 bis 80, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%. Bevorzugt betragen die Molekulargewichte Mw für den ersten Styrolblock S₁ 1000 bis 150.000, insbesondere 5000 bis 100.000, für den Butadienblock B 20.000 bis 300.000, insbesondere 50.000 bis 150.000 und für den zweiten Styrolblock S₂ 1000 bis 150.000, insbesondere 5000 bis 100.000. Angegeben sind die gewichtsmittleren Mw in g/mol,
- 35 d) Mischungen der Blockcopolymere b) und c),
- 40 e) Mischungen des Polybutadiens a) mit den Blockcopolymeren b) und/oder c).

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w der Hartmatrix beträgt in der Regel 50.000 bis 300.000, bevorzugt 100.000 bis 250.000 g/mol.

Die Erfindung betrifft neben dem vorstehend beschriebenen Verfahren ebenso das
5 nach dem Polymerisationsverfahren erhältliche schlagzähe Polystyrol (HIPS).

Dem erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrol können verschiedenste Zusatzstoffe und/oder Verarbeitungshilfsmittel zugegeben werden, um ihm bestimmte Eigenschaften zu verleihen. In einer bevorzugten Ausführungsform fügt man ein Mineralöl, z.B.
10 Weißöl, in Mengen von z.B. 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% hinzu, wodurch die mechanischen Eigenschaften verbessert werden, insbesondere sich die Reißdehnung erhöht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als weiterer Zusatzstoff ein Antio-
15 xidans oder ein Stabilisator gegen Lichteinwirkung (kurz: Lichtstabilisator), oder deren Mischungen, in Mengen von beispielsweise 0,01 bis 0,3, bevorzugt 0,02 bis 0,2 Gew.-% verwendet. Diese Zusatzstoffe erhöhen die Beständigkeit des Polymere gegen Luft und Sauerstoff, bzw. gegen UV-Strahlung, und erhöhen so die Witterungs- und Alterungsbeständigkeit des Polymeren. Die Mengenangaben beziehen sich auf das erhal-
20 tene Polymere.

Zusätzlich zu den Mineralölen, Antioxidantien und Lichtstabilisatoren können die Polymere weitere Zusatzstoffe bzw. Verarbeitungshilfsmittel enthalten, z.B. Gleit- oder Entformungsmittel, Farbmittel wie z.B. Pigmente oder Farbstoffe, Flammenschutzmittel, fa-
25 ser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel oder Antistatika, sowie andere Zusatzstoffe, oder deren Mischungen. Die einzelnen Zusatzstoffe werden in den jeweils üblichen Mengen verwendet, sodass sich nähere Angaben hierzu erübrigen. Man kann die Zusatzstoffe beispielsweise während der Aufarbeitung der Polymerschmelze zufügen, und/oder dem festen Polymeren (z.B. Polymergranulat) nach an sich bekannten Mischverfahren, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-
30 Mischer, Knetter, Walzenstuhl oder Kalandern.

Aus den erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrolen, lassen sich Formkörper (auch Halbzeuge) Folien, Fasern und Schäume aller Art herstellen.
35

Gegenstand der Erfindungen sind demnach auch die Verwendung des erfindungsgemäßen schlagzähen Polystyrols zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen, sowie die aus dem schlagzähen Polystyrol erhältlichen Formkörper, Folien, Fasern und Schäume.
40

Das erfindungsgemäße Verfahren ist wirtschaftlicher als die Verfahren des Standes der Technik. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren lässt sich die Kautschuklösung einfa-

cher handhaben, insbesondere besser umpumpen. Die Viskosität der Kautschuklösung ist deutlich geringer, obwohl nicht mehr Lösungsmittel verwendet wurde als bei den Verfahren des Standes der Technik.

5 Beispiele:

Es wurden folgende Verbindungen verwendet, wobei „gereinigt“ bedeutet, dass mit Aluminoxan gereinigt und getrocknet wurde. Alle Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

10

- Styrol, gereinigt, von BASF
- Butadien, gereinigt, von BASF
- sec.-Butyllithium (s-BuLi) als 12 gew.-%ige Lösung in Cyclohexan, fertige Lösung von Fa. Chemetall

15

- Natriumhydrid, als 60 gew.-%ige Suspension in Mineralöl, fertige Suspension von Fa. Chemetall
- Triisobutylaluminium (TIBA) als 20 gew.-%ige Lösung in Toluol, fertige Lösung von Fa. Crompton

20

- Triethylaluminium (TEA) als 20 gew.-%ige Lösung in Ethylbenzol, fertige Lösung von Fa. Crompton
- Tetrahydrofuran (THF), von BASF
- Toluol, gereinigt, von BASF
- Ethylbenzol, gereinigt, von BASF

25

- Irganox®1076 = Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (CAS 2082-79-3), von Fa. Ciba Specialty Chemicals
- Mineralöl Winog® 70, ein medizinisches Weißöl von Fa. Wintershall
- Wasser als Kettenabbruchmittel.

30

Die nachfolgend unter Punkt 2 und 3 angegebenen Vorschriften sind allgemeine Vorschriften. Die Einzelwerte der Variablen y1 bis y3 sowie x1 bis x30 sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

1. Herstellung der Mischungen aus Aluminiumorganyl und Alkalimetallorganyl oder -hydrid

35

Mischung A: TIBA / Styrol / s-BuLi:

40

Bei 25°C wurden in einem 15 l-Rührkessel 1980 g Toluol vorgelegt und unter Rühren y1 g Styrol und y2 g der 12 gew.-%igen Lösung von s-BuLi in Cyclohexan zugefügt. 10 min danach gab man 913 g der 20 gew.-%igen Lösung von TIBA in Toluol, hinzu, und kühlte die Lösung auf 50°C. Man hielt 3 Stunden bei dieser Temperatur, und danach weitere 10 Stunden bei 23°C.

Mischung B: TEA / Styrol / NaH

Bei 25°C wurden in einem 15 l-Rührkessel 4182 g Ethylbenzol vorgelegt und unter
5 Rühren mit y1 g Styrol und y2 g der 60 gew.-%igen Suspension von NaH in Mineralöl,
vermischt. 10 min danach gab man 380 g der 20 gew.-%igen Lösung von TEA in E-
thylbenzol hinzu, und kühlte die Lösung auf 50°C. Man hielt 3 Stunden bei dieser Tem-
peratur.

10 Die Tabellen 1 und 2 nennen die Einzelwerte der Variablen y1 bis y3.

2. Herstellung der Polybutadien-Kautschuke K1V bis K7

In einem 1500 l fassenden Rührkessel wurden unter Rühren 411 kg Ethylbenzol vorge-
15 legt und x1 kg Styrol zugefügt. Die Mischung wurde auf 50°C temperiert und bei dieser
Temperatur x2 g der 12 gew.-%igen Lösung von s-BuLi in Cyclohexan zugefügt. 10 min
danach temperierte man auf 60°C, gab x3 g THF und x4 kg Butadien hinzu. Nach 20
min wurde auf 60°C gekühlt und x5 kg Butadien zugegeben. Nach weiteren 25 min
20 kühlte man erneut auf 60°C und gab x6 kg Butadien hinzu. Die weiteren Butadienporti-
onen x7, x8 und x9 wurden in gleicher Weise wie die Portion x6 zugefügt. x10 min
nach Zugabe der letzten Portion x9 gab man als letzte Monomerportion x11 kg Styrol
hinzu. Nach weiteren 30 min kühlte man auf 80°C und gab x12 g der Mischung B hin-
zu. Die vorgenannten Kühlungen erfolgten jeweils mittels Siedekühlung.

25 Die erhaltene Kautschuklösung hatte einen Feststoffgehalt (FG) von x13 Gew.-%. Sie
wurde durch Zugabe von x14 kg Styrol verdünnt. Man erhielt eine Kautschuklösung mit
einem Feststoffgehalt von x15 Gew.-%. Sie wurde in einem Puffertank zwischengelag-
ert.

30 Das Polymere besaß nach GPC-Analyse (Gelpermeationschromatographie in Tetra-
hydrofuran, Kalibration mit Polybutadienstandards) eine monomodale Verteilung. Der
gaschromatographisch bestimmte Restmonomergehalt an Butadien war kleiner 10
ppm(w). Das gewichtsmittlere Molekulargewicht Mw wurde ermittelt per GPC wie vor-
stehend beschrieben und betrug x16 kg/mol.

35

Tabelle 1 fasst die Einzelwerte der Variablen x1 bis x16 zusammen.

Tabelle 1: Kautschukherstellung: Variablen y1 bis y3 und x1 bis x16 (es bedeuten FG Feststoffgehalt)

Beispiel		K1	K2	K3	K4
Misch. B	y1 Styrol [g]	900	900	900	900
	y2 NaH-Lsg. [g]	26,5	26,5	26,5	26,5
x1 Styrol [kg]		22	22	22	-
x2 s-BuLi-Lsg. [g]		636	636	636	920
x3 THF [g]		-	-	-	-
x4 Butadien [kg]		28	28	28	32
x5 Butadien [kg]		22,5	22,5	22,5	27
x6 Butadien [kg]		21	21	21	25
x7 Butadien [kg]		19	19	19	24
x8 Butadien [kg]		17,5	17,5	17,5	21
x9 Butadien [kg]		24	24	24	28
x10 Wartezeit [min]		10	10	10	-
x11 Styrol [kg]		5,5	5,5	5,5	-
x12 Mischung B [g]		23000	11000	5500	5500
x13 FG [Gew.-%]		28,3	28,3	28,3	28,3
x14 Styrol (Verdünn.) [kg]		229	229	-	-
x15 FG [Gew.-%]		20,2	20,2	28,2	28,2
x16 Molgew. ¹⁾ [kg/mol]		20/121/5	19/120/5	20/120/6	-/102/-

5 ¹⁾ angegeben als Styrolblock/Butadienblock/Styrolblock, - bedeutet Block nicht vorhanden. Demnach ist Beispiel K4 ein Homopolybutadien.

3. Herstellung der schlagzähen Polystyrole HIPS1 bis HIPS11 mit Rührkessel/Turmreaktor

10

Die HIPS-Herstellung (Polymerisation der Matrix) erfolgte kontinuierlich wie nachfolgend beschrieben, wozu die Kautschuklösung dem Puffertank kontinuierlich entnommen wurde. Man verwendete einen doppelwandigen 50 l-Rührkessel mit Standard-Ankerrührer. Der Reaktor war für 25 bar Absolutdruck ausgelegt sowie mit einem

15 Wärmeträgermedium und per Siedekühlung für isotherme Reaktionsführung temperiert.

In den Rührkessel wurden unter Rühren mit 115 Upm kontinuierlich x17 kg/h Styrol, x18 kg/h der Kautschuklösung (siehe vorstehend Punkt 2 sowie Tabelle 1) und x19 g/h der Mischung A oder B (siehe vorstehend Punkt 1), eindosiert und der Kessel bei einer

20

konstanten Reaktorwandtemperatur von 130 bis 150°C gehalten. Am Ausgang des Rührkessels betrug der Feststoffgehalt x20 Gew.-%.

- 5 Die Reaktionsmischung wurde entweder in einen gerührten 29 l-Turmreaktor, oder in einen Rohrreaktor von 7 m Länge und 500 mm Durchmesser, gefördert (x21), der mit zwei gleichgroßen Heizzonen versehen war, wobei die erste Zone bei 140°C und die zweite Zone bei 180°C Reaktorwandtemperatur gehalten wurde.

- 10 Der Austrag des Turmreaktors wurde mit x22 g/h Wasser und danach mit x23 g/h einer Additivmischung I versetzt, die zuvor aus x24 g Irganox® 1076 und x25 kg Mineralöl Winog® 70 hergestellt worden war, danach durch einen Mischer geführt und schließlich durch ein auf 250°C beheiztes Rohrstück geleitet. Danach wurde die Reaktionsmischung zur Entgasung über ein Druckregelventil in einen bei x26 °C betriebenen Teilverdampfer gefördert und in einen bei 10 mbar Absolutdruck und x27 °C betriebenen
15 Vakuumtopf entspannt.

- 20 Die erhaltene Polymerschmelze wurde mit einer Förderschnecke ausgetragen, und danach mit x28 g/h einer Additivmischung II versetzt, die zuvor aus x29 g Irganox® 1076 und x30 kg Mineralöl Winog®70 hergestellt worden war, danach durch einen Mischer geführt und granuliert. Der Umsatz war quantitativ.

Das erhaltene HIPS wies folgende Restmonomergehalte auf, die wie bereits beschrieben bestimmt wurden: Styrol kleiner als 5 ppm(w), Ethylbenzol kleiner als 5 ppm(w).

- 25 Tabelle 2 fasst die Einzelwerte der Variablen x17 bis x30 zusammen.

Tabelle 2: HIPS-Herstellung: Variablen x17 bis x32 (es bedeuten Ro. Rohr, FG Feststoffgehalt)

Beispiel		H1	H2	H3	H4	H5	H6
Misch.	y1 Styrol [g]	-	900	900	250	1100	1100
A od. B	y2 s-BuLi / NaH-Lsg. [g]	-	26,5 NaH	26,5 NaH	518 s-BuLi	26,5 NaH	26,5 NaH
x17	Styrol [kg/h]	7,4	7,4	6,6	6,6	7	5,8
x18	Kautschuklsg. [kg/h]	8,7 K1	8,7 K2	9,4 K2	9,4 K2	9 K3	10,3 K4
x19	Misch. A oder B [g/h]	-	120 B	130 B	275 A	180 B	180 B
x20	FG [Gew.-%]	45	47	47	47	47	47
x21	Turm od. Rohr	Ro.	Ro.	Ro.	Ro.	Ro.	Ro.
x22	Wasser [g/h]	50	50	50	50	50	50
x23	Additivmi. I [g/h]	320	-	-	-	-	-
x24	Irganox 1076 [g]	240	-	-	-	-	-
x25	Mineralöl [kg]	5	-	-	-	-	-
x26	Temp. Teilverd. [°C]	280	280	280	275	285	285
x27	Temp. Vak.topf [°C]	280	280	280	275	285	285
x28	Additivmi. II [g/h]	-	320	270	270	270	270
x29	Irganox 1076 [g]	-	240	240	240	240	240
x30	Mineralöl [kg]	-	5	5	5	5	5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Polystyrol aus Dienmonomeren und Styrolmonomeren durch anionische Polymerisation, wobei man
- 5
- 1) in einer Stufe 1) aus den Dienmonomeren, oder aus den Dienmonomeren und den Styrolmonomeren, mit einem Alkalimetallorganyl als Initiator und unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, eine Kautschuklösung herstellt, und danach
- 10
- 2) in einer Stufe 2) der Kautschuklösung Styrolmonomer zufügt und die erhaltene Mischung anionisch zum schlagzähem Polystyrol polymerisiert,
- und wobei man der Kautschuklösung nach Stufe 1) und vor Stufe 2) ein Aluminiumorganyl und ein Alkalimetallhydrid zufügt.
- 15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dienmonomer Butadien und als Styrolmonomer Styrol verwendet.
- 20
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschuk ausgewählt ist aus Polybutadien und Styrol-Butadien-Blockcopolymeren.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalimetallorganyl ein Lithiumorganyl verwendet.
- 25
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Aluminiumorganyl Triethylaluminium (TEA) oder Triisobutylaluminium (TIBA) oder deren Mischungen verwendet.
- 30
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalimetallhydrid Natriumhydrid verwendet.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Herstellung der Kautschuklösung Tetrahydrofuran mitverwendet.
- 35
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kautschuklösung vor Stufe 2) mit Styrolmonomer verdünnt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in ersten Stufe 1) diskontinuierlich und in Stufe 2) kontinuierlich polymerisiert wird.
- 40

10. Schlagzähes Polystyrol, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.
- 5 11. Verwendung des schlagzähen Polystyrols gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Formkörpern, Folien, Fasern und Schäumen.
12. Formkörper, Folien, Fasern und Schäume aus schlagzähem Polystyrol gemäß Anspruch 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F212/00 C08L25/10 C08L51/04 C08F287/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102 18 161 A1 (BASF AG) 13 November 2003 (2003-11-13) paragraphs '0085! - '0087!, '0100!, '0109! - '0123!; claims 12-14; table 5	1-12
A	DE 100 22 504 A1 (BASF AG) 15 November 2001 (2001-11-15) examples K1,K2,K3,K5	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 May 2005

Date of mailing of the international search report

11/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Golde, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001535

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10218161	A1	13-11-2003	AU 2003224074 A1	10-11-2003
			WO 03091296 A1	06-11-2003
			EP 1501879 A1	02-02-2005
DE 10022504	A1	15-11-2001	AU 6027301 A	20-11-2001
			BR 0110658 A	11-02-2003
			CA 2408345 A1	06-11-2002
			CN 1427855 A	02-07-2003
			WO 0185816 A1	15-11-2001
			EP 1280839 A1	05-02-2003
			JP 2003532767 T	05-11-2003
			MX PA02010532 A	10-03-2003
			US 2003139531 A1	24-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001535

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F212/00 C08L25/10 C08L51/04 C08F287/00 .

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 18 161 A1 (BASF AG) 13. November 2003 (2003-11-13) Absätze '0085! - '0087!, '0100!, '0109! - '0123!; Ansprüche 12-14; Tabelle 5	1-12
A	DE 100 22 504 A1 (BASF AG) 15. November 2001 (2001-11-15) Beispiele K1, K2, K3, K5	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Golde, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10218161	A1	13-11-2003	AU	2003224074 A1	10-11-2003
			WO	03091296 A1	06-11-2003
			EP	1501879 A1	02-02-2005
<hr/>					
DE 10022504	A1	15-11-2001	AU	6027301 A	20-11-2001
			BR	0110658 A	11-02-2003
			CA	2408345 A1	06-11-2002
			CN	1427855 A	02-07-2003
			WO	0185816 A1	15-11-2001
			EP	1280839 A1	05-02-2003
			JP	2003532767 T	05-11-2003
			MX	PA02010532 A	10-03-2003
US	2003139531 A1	24-07-2003			
<hr/>					